



(11)

EP 2 138 556 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
19.02.2014 Patentblatt 2014/08

(51) Int Cl.:
C10L 1/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09008342.9**

(22) Anmeldetag: **25.06.2009**

(54) **Stabilisator- und Additivzusammensetzung für Verbrennungsmotoren**

Stabiliser and additive compound for combustion engines

Composition de stabilisateur et d'additif pour moteurs à combustion

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **26.06.2008 CH 10042008**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.12.2009 Patentblatt 2009/53

(73) Patentinhaber: **Botz, Otto Heinrich
6039 Root Längenbold (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schäfer, Volker Dr.
67067 Ludwigshafen (DE)**
• **Botz, Otto Heinrich
6039 Root Längenbold (CH)**

(74) Vertreter: **Wüstefeld, Regine Marie
Patentanwältin
Hintere Grabenstrasse 26
72070 Tübingen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 992 571

- **DATABASE CHEMABS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2007, FISZER ET AL: "Oxidative stability of products of chemical modification of vegetable oils" XP002550840 Database accession no. 2007: 0663862 & FISZER ET AL: "Oxidative stability of products of chemical modification of vegetable oils" CHEMIK, Bd. 58, Nr. 6, 2005, Seiten 351-354, XP009124288**
- **PEREZ AT AL: "Use of pressurized differential scanning calometry (PDSC) to evaluate effectiveness of additives in vegetable oil lubricants" PROCEEDINGS OF ASME ICES03, Bd. 40, 2003, Seiten 197-206, XP002550839**
- **DATABASE WPI Week 200744 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-453005 XP002550841 & JP 2007 131825 A (JAPAN ENERGY CORP) 31. Mai 2007 (2007-05-31)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 138 556 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Additivzusammensetzung zur Stabilisierung von Rohöl, von zumindest teilweise raffiniertem Öl oder von synthetischen Estern, eine Additivzusammensetzung, die diesen Stabilisator enthält sowie deren Verwendung als Schmiermittel in Verbrennungsmotoren und das stabilisierte Rohöl, zumindest teilweise raffiniertem Öl oder synthetischen Ester selbst.

[0002] Es ist ein weithin bekanntes Problem, daß Kunststoffe auf der Basis von Polyestern aufgrund von Alterungsprozessen einem hydrolytischen Abbau unterliegen. Bei der Alterung dieser estergruppenhaltigen Kunststoffe werden Carboxylgruppen frei, die den Abbau der Kunststoffe autokatalytisch beschleunigen.

[0003] Hydrolyseschutzmittel verschiedenster Art werden als Additive zugefügt, um die durch Autokatalyse entstehende freie Säure abzufangen und unwirksam zu machen. Insbesondere ist bekannt, sterisch gehinderte monomere Carbodiimide als Hydrolyseschutzmittel für polyesterbasierende PUR-Gießelastomere oder sterisch gehinderte polymere Carbodiimide als Hydrolyseschutzmittel für polyesterbasierende PUR-Systeme und thermoplastische Polyester-polyurethane einzusetzen.

[0004] Dabei wird die Eigenschaft der NCN-Gruppe des Carbodiimids zunutze gemacht, bevorzugt mit der Carboxylgruppe unter Bildung acylierter Harnstoffe zu reagieren.

[0005] Der Einsatz von Carbodiimiden als Hydrolyseschutzmittel führt zu guten Ergebnissen, ist aber auch mit Nachteilen verbunden. Dazu gehören die Toxizität solcher Verbindungen und die mit dem Einsatz von Carbodiimiden verbundenen relativ hohen Kosten.

[0006] Aus der DE-A-103 49 168 ist daher ein Hydrolyseschutzmittel bekanntgeworden, mit dem der Carbodiimidgehalt und damit auch das toxische Potential der Carbodiimide deutlich reduziert werden kann. Dieses Hydrolyseschutzmittel setzt sich zusammen aus epoxidierten natürlichen Ölen bzw. Fettsäureestern ungesättigter Fettsäuren und zumindest einem epoxidierten Fettsäureglycerid, ergänzt durch Bis[2,6-diisopropylphenyl]-carbodiimid.

[0007] Als in Frage kommende natürliche Öle sind dabei Pflanzenöle, wie Rüböl, Leinöl, Sojabohnenöl und Sonnenblumenöl genannt. Außerdem kann als natürliches Öl auch Fischöl eingesetzt werden. Das Hydrolyseschutzmittel weist einen entsprechend deutlich verringerten Carbodiimid-Gehalt auf.

[0008] Pflanzliche Öle selbst, wie sie als Bestandteil des genannten Hydrolyseschutzmittels bekanntgeworden sind, werden darüber hinaus immer mehr als umweltfreundliche, biologisch abbaubare Fluide in industriellen Anwendungen eingesetzt. Allerdings gelingt dieser an sich erwünschte Einsatz der pflanzlichen Öle in der Praxis noch nicht immer ganz reibungslos, weil ihr Eigenschaftsprofil noch Nachteile für den jeweiligen Einsatzzweck aufweist, so dass sie modifiziert werden müssen.

[0009] So ist aus der EP-A-93 310 680 der Lubrizol Corp. das Problem bekannt, dass die Niedrigtemperatur-Viskosität der pflanzlichen Öle verbessert werden und insbesondere ihr Stockpunkt erniedrigt werden muss. Gemäß diesem Dokument soll ein Schmieröl für hydraulische Zwecke auf der Basis eines pflanzlichen Triglyceridöls bereitgestellt werden. Dort besteht das Problem einer natürlichen Verdickung der Triglyceride bei niedrigen Temperaturen. Dadurch kann ihre Giess- bzw. Fließfähigkeit nicht mehr aufrechterhalten werden. Entsprechend soll gemäß der EP-Schrift ein spezieller Stockpunkt-Erniedriger für solche hoch einfach ungesättigten pflanzlichen Öle und für biologisch abbaubare Mischungen von Flüssigkeiten mit diesen hoch einfach ungesättigten pflanzlichen Ölen eingesetzt werden.

[0010] Insgesamt sind in dem vorgeschlagenen, für hydraulische Zwecke geeigneten Schmieröl u. a. das zumindest eine, schon genannte pflanzliche Triglyceridöl, der ausgewählte Stockpunkt-Erniedriger, ein Metall-Desaktivator-Leistungsadditiv und mindestens ein Aminophenol enthalten.

[0011] Des weiteren betrifft eine Veröffentlichung aus den Chemical Abstracts,

Database CA No. 2007:0663862 XP-002550840,

die chemische Veränderung pflanzlicher Öle zur Herstellung bioabbaubarer Schmiermittel. Dabei wird der Einfluß ihrer Epoxidierung und /oder trans-Veresterung auf die Oxidationsstabilität anhand von Sojabohnen- und Rapsöl untersucht. Es wurden auch Untersuchungen an Mischungen von Mineralöl mit den chemisch veränderten pflanzlichen Ölen durchgeführt und der Einfluß von Antioxidantien wurde getestet. Eines der genannten Antioxidantien ist ein sterisch gehindertes Phenol.

[0012] Perez et al., verwendet in dem Aufsatz "Proceedings of ASME ICES2003-657, **XP-002SS0839,**

eine spezielle calorimetrische Analyseverfahren (PDSC), um den Einfluß von Additiven in Schmiermitteln auf Pflanzenölbasis zu untersuchen. Dabei wird aus geführt daß die Oxidationsstabilität von pflanzlichen Ölen verbessert werden muß, damit sie als Ersatz von Mineralölen in Schmiermitteln eingesetzt werden können. Hierfür wurde mittels der speziellen calorimetrischen PDSC-Methode Sojabohnenöl unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht, wobei der Ölsäuregehalt im Bereich von 23 - 83 % lag. Außerdem wurde ein epoxidiertes Sojabohnenöl, das keine Doppelbindungen enthielt, untersucht. Der Oxidationsgrad wurde jeweils mit und ohne Additiv untersucht, wobei fünf Additive überprüft worden sind.

[0013] Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, neuartige Schmiermittelverwendungen bereitzustellen und zusätzlich das Einsatzgebiet technischer Fluide auf pflanzlicher Basis zu erweitern.

[0014] Gelöst wird diese Aufgabe durch die Verwendung von zumindest einem epoxidierten natürlichen Fettsäureester (Komponente a1), zumindest einem epoxidierten natürlichen Fettsäureglycerid (Komponente a2) und einem Carbodiimid (Komponente a3) als Komponente A, zusammen mit einem sterisch gehinderten Phenol als Komponente B und einem natürlichen, vorzugsweise pflanzlichen Öl mit einem Ölsäuregehalt von zumindest 85%, bevorzugt von zumindest 90% als weitere Komponente C zur Stabilisierung von Rohöl, von zumindest teilweise raffiniertem Öl oder von synthetischen Estern, wobei die Komponente A einen Epoxidgehalt von zumindest 1,5 Gew.% aufweist und die Komponenten A, B und C zusammen ein Additivsystem bilden, wobei Komponente A in einer Menge von 10 - 50 Gew.-%, bevorzugt von 30 - 40 Gew.%, Komponente B in einer Menge von 10 - 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 - 40 Gew.% und Komponente C in einer Menge von 10 - 40 Gew.%, bevorzugt von 10 - 30 Gew.-%, in dem Additivsystem enthalten ist.

[0015] Mit dieser erfindungsgemässen Verwendung wird ein weites Anwendungsgebiet eröffnet. Insbesondere bei Motorenölen geht der Trend immer mehr in Richtung von Ölen auf pflanzlicher Basis. Biodiesel oder Bioethanol werden zunehmend verwendet. Hier besteht aber das Problem, dass die Kraftfahrzeugmotoren oft durch die entsprechenden Abbau- und Nebenprodukte der Kraftstoffe und Öle auf biologischer bzw. pflanzlicher Basis verunreinigt und in ihrer Leistungsfähigkeit zumindest vermindert werden. Die aus dem Bereich der hydraulischen Systeme bekannten Stabilisatoren und Additive können im Kraftfahrzeugbereich nicht zur Anwendung kommen, weil sie nicht für die in Verbrennungsmotoren viel höheren Temperaturen ausgelegt sind.

[0016] Der hier erfindungsgemäss vorgeschlagene Stabilisator ist zur Anwendung in Verbrennungsmotoren geeignet. Dabei dient die Komponente A, die sich zumindest aus den Teilkomponenten a1 und a2 zusammensetzt, dazu, die sich bei den natürlichen Ölen bildende bzw. grundsätzlich vorhandene freie Säure zu binden.

Die schriftliche Stellungnahme zu dem Recherchenbericht weist noch auf eine Abbildung 4a hin, die mir aber nicht vorliegt. Um diese Entgegnung zu entkräften, sind verschiedene Ansatzpunkte denkbar.

Zunächst hat die schriftliche Stellungnahme pauschal auch Anspruch 13, der den hohen Ölsäuregehalt des pflanzlichen Öls betrifft, als durch **D1** neuheitsschädlich vorweggenommen angesehen. Der unterschiedliche Ölsäuregehalt der pflanzlichen Öle, je nach ihrer Art und Qualität, wurde aber in dem Abstract von **D1** nicht problematisiert. Dies hat der Recherchenbericht außer acht gelassen.

Die Verwendung der besonderen Additivzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 8-10, d.h. unter Beanspruchung näherer gewichtsprozentualer Anteile speziell als Schmiermittel für Verbrennungsmotoren könnte in Ihrer Anmeldung eine weitere Abgrenzung zu dem Stand der Technik sein.

Und schließlich ist es auch möglich, die Neuheit und das Vorliegen einer erfinderischen Tätigkeit der Additivzusammensetzung durch besondere Vorteile bei der zusätzlichen Verwendung von Sonnenblumenkernöl eines hohen Ölsäuregehalts anhand von Vergleichsversuchen zu belegen. Hier muß allerdings die Offenbarung in **D2** (siehe meine Erläuterungen unter II., dort letzter Absatz) sorgfältig berücksichtigt werden.

[0017] Damit kann auch die Autokatalyse wirksam unterbunden werden. Es hat sich gezeigt, dass die Komponente A ein Depot bildet, das in ausreichender Weise weitere Säure abpuffern kann.

Die weitere Komponente B dient als Antioxidans und stabilisiert damit das Öl oder den synthetischen Ester zusätzlich.

[0018] Das Carbodiimid welches die Komponente A als Teilkomponente a3 aufweist, ist vorzugsweise ein Bis[2,6-diisopropylphenyl]-carbodiimid. Allerdings ist die Erfindung nicht auf die Verwendung dieses speziellen Carbodiimids beschränkt. Es können auch andere Carbodiimide eingesetzt werden. Als ein weiteres technisch verwendetes Carbodiimid sei in diesem Zusammenhang exemplarisch Poly(2,4,6-trisopropylbenzol-1,3-carbodiimid) genannt.

[0019] Als pflanzliches Öl für die Komponente C kann Sonnenblumenkernöl verwendet werden.

[0020] Auf diese Weise wird ein Schmiermittel erhalten, das insbesondere im Kfz-Bereich sehr gute Schmiereigenschaften zeigt und den Verschleiss an der Einspritzpumpe sowie im Motor erheblich reduzieren kann.

[0021] Auch ist auf neue Entwicklungen im Kraftstoffbereich zu verweisen, die es zur Auflage machen, dem konventionellen, mineralischen Dieselmotorkraftstoff einen geringen Anteil an Bio-Diesel zuzusetzen. Dies ist ein ganz besonders bevorzugtes Verwendungsgebiet des aus den Komponenten A, B bestehenden Stabilisators bzw. des aus den Komponenten A, B und C bestehenden Additivsystems.

[0022] Dadurch, daß die Komponente A insgesamt einen Epoxidgehalt von zumindest 1,5 Gew.-% aufweist, kann ein im wesentlichen vollständiges Abfangen von gebildeter freier Säure gewährleistet werden.

[0023] Das natürliche Öl als solches oder als Grundlage für den Fettsäureester gemäss (Komponente a1) und/oder das Fettsäureglycerid gemäss (Komponente a2) ist vorzugsweise ausgewählt aus Rüböl oder Rapsöl, Leinöl, Sojabohnenöl, Sonnenblumenkernöl oder Fischöl sowie Mischungen davon. Entsprechend der genannten Öle werden die epoxidierten Fettsäureester aus den hauptsächlich in den Ölen enthaltenen Fettsäuren gebildet. Als solche Fettsäuren sind die Ölsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Linolsäure und α -Linolensäure exemplarisch und nicht beschränkend zu nennen. Grundsätzlich steht aber für die Auswahl des Öls und damit entsprechend der Fettsäureester und des Fettsäureglycerids der gesamte Bereich der natürlichen Öle und damit nicht nur der Bereich der pflanzlichen Öle zur Verfügung.

[0024] Für die zu stabilisierende Gesamtzusammensetzung ergibt sich ein ausgezeichnete stabilisierender Effekt, wenn die Komponenten A und B zusammen in einer Menge von 5 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 - 10 Gew.-% enthalten sind.

[0025] Die Erfindung betrifft auch eine Additivzusammensetzung, enthaltend einen epoxidierten natürlichen Fettsäureester (Komponente a1), zumindest ein epoxidiertes natürliches Fettsäureglycerid (Komponente a2) und ein Carbodiimid (Komponente a3) als Komponente A und ein sterisch gehindertes Phenol als Komponente B und zusätzlich ein natürliches, vorzugsweise ein pflanzliches Öl mit einem Ölsäuregehalt von zumindest 85%, besonders bevorzugt von zumindest 90% als Komponente C, wobei die Komponente A in einer Menge von 10 - 50 Gew.-%, bevorzugt von 30 - 40 Gew.-%, Komponente B in einer Menge von 10 - 50 Gew.-%, bevorzugt von 30 - 40 Gew.-% und Komponente C in einer Menge von 10 - 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 - 30 Gew.-%, in dem Additivsystem enthalten ist. Die gewichtsprozentualen Angaben sind auf das Additivsystem bezogen sind, wie es eingesetzt bzw. zugesetzt wird. Es ergibt sich eine ausgezeichnete stabilisierende Wirksamkeit.

[0026] Das Carbodiimid, welches Komponente A der erfindungsgemässen Additivzusammensetzung als Teilkomponente a3 enthält, kann vorzugsweise, aber nicht zwingend ein Bis[-2,6-diisopropylphenyl]-carbodiimid sein.

[0027] Das natürliche, vorzugsweise pflanzliche Öl als Komponente C ist vorzugsweise, aber nicht zwangsläufig ein Sonnenblumenkernöl.

[0028] Eine besonders hervorzuhebende Verwendung der erfindungsgemässen Additivzusammensetzung ist in seiner Eignung als Schmiermittel für Verbrennungsmotoren zu sehen.

[0029] Die Erfindung betrifft ausserdem ein Rohöl, ein zumindest teilweise raffiniertes Öl oder einen synthetischen Ester, welche das Additivsystem mit einer Zusammensetzung und Eigenschaften aufweisen, wie weiter oben in bezug auf die erfindungsgemässe Additivzusammensetzung näher erläutert.

[0030] Im folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausgangsverbindungen:

[0031] Die Komponente A des erfindungsgemässen Stabilisators enthält für die Zwecke der hier durchgeführten Versuche die drei Teilkomponenten **a1** in Form eines epoxidierten Fettsäureesters, **a2** in Form eines epoxidierten natürlichen Fettsäureglycerids und **a3** in Form von Bis[-2,6-diisopropylphenyl]-carbodiimid.

Die Herstellung der so zusammengesetzten Komponente A kann erfolgen, wie in der DE-B-103 49 168 näher beschrieben.

Für die Zwecke der nachfolgenden Versuche wurde als Komponente A ein auf die genannte Weise herstellbares, aber handelsüblich unter dem Namen LUBIO Hystab 9 von der Schäfer Additivsysteme GmbH, Ludwigshafen, erhältlich Produkt eingesetzt.

Als Komponente B wurde ein ebenfalls handelsüblich unter dem Namen LUBIO AO 17 von der Schäfer Additivsysteme GmbH, Ludwigshafen, erhältlich sterisch gehindertes Phenol verwendet.

Komponente C ist vorzugsweise ein Sonnenblumenkernöl mit einem Ölsäuregehalt von ca. 90,92%. Vorliegend wurde ein unraffiniertes Sonnenblumenkernöl "90 plus" von der Dr. Frische GmbH, erhältlich über die T+T Oleochemie GmbH, Deutschland, eingesetzt.

Nachfolgend sind die genannten Komponenten noch einmal als Übersicht unter Angabe ihrer gewichtsprozentualen Anteile angegeben:

Zusammensetzung des eingesetzten Stabilisators bzw. Additivsystems:

Komponente A:

[0032]

30 Gew.-% Carbodiimid/Epoxid-System, Handelsname LUBIO Hystab 9 der Firma Schäfer-Additivsysteme GmbH, Deutschland

Komponente B:

[0033]

30 Gew.-% Antioxidanzsystem LUBIO AO 17, erhältlich über die Firma Schäfer-Additivsysteme GmbH, Deutschland

Komponente C:

[0034]

40 Gew.-% Sonnenblumenkernöl, Dr. Frische GmbH, "90 plus" über die T+T Oleochemie GmbH

[0035] Die genannten Teilkomponenten der Komponente A werden grundsätzlich durch Rühren bei erhöhter Temperatur von ca. 50 - 70°C über einen Zeitraum von etwa 3 h miteinander vermischt und die als Antioxidans wirkende Komponente B wird nach dem Rühren zugegeben und kurz mit der Komponente A vermischt. Die Komponenten A und B werden dann der Komponente C ebenfalls durch Rühren hinzugefügt.

[0036] Die nachfolgend in den beschriebenen Testverfahren eingesetzte Beispielmischung **V219** wurde wie folgt hergestellt:

30g LUBIO Hystab 9
30g LUBIO AO 17
40g "90 plus" der Dr. Frische GmbH

wurden in einem 200ml Becherglas unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt und bei 60°C 180 min lang gerührt.

[0037] Es wurde eine klare, gelbe Flüssigkeit erhalten, die als Additivsystem zur Stabilisierung von Ölen eingesetzt werden kann.

[0038] Wenn, wie vorliegend, handelsüblich erhältliche, fertige Produkte eingesetzt werden, entfällt das Rühren der Teilkomponenten **a1**, **a2**, **a3**. Es wird lediglich noch das Vermischen der Komponenten A und B und das Hinzufügen zu der Komponente C erforderlich.

[0039] Durch das Vorhandensein der Teilkomponente **a3**, d.h. des Carbodiimids, haben sich während der Versuchsdurchführungen synergistische Effekte ergeben, wenn ein Öl untersucht wurde, das entweder ganz oder teilweise ein Mineralöl war. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Carbodiimid-Komponente besonders geeignet für den mineralischen Anteil des Öls war, während insbesondere auch durch den Zusatz der Komponente B eine Langzeitstabilisierung des Anteil an natürlicher Ölkomponente ermöglicht wurde.

Durchgeführte Testverfahren:

I. Prüfung der Alterungsbeständigkeit in einem rotierenden Behälter in Anlehnung an "Beverage Bottle Test" gemäß der ASTM D2619-95

[0040]

Prüfparameter:

Drehzahl: 150 U/min
Temperatur: 93°C
Dauer: 360 min
Prüfmedium: 75g Prüf-Flüssigkeit und 25g destilliertes Wasser
Katalysator: Kupferplättchen 13x51x1 mm

[0041] Das Prüfmedium und der Katalysator werden zusammen in ein Glas gefüllt, das in den rotierenden Behälter (sogen. "Rotationsbombe") eingebracht und dieser anschliessend verschlossen wird. Im erwärmten Ölbad wird das Prüfmedium bei der angegebenen, konstanten Drehzahl und Temperatur über eine festgelegte Zeitspanne, wie oben unter Versuchsdauer angegeben, gealtert.

[0042] Anschliessend wird das in dem Glas befindliche Prüfmedium (hier das Öl) nach den Kriterien:

- Zunahme Säurezahl
- Viskositätsänderung

ausgewertet.

II. Prüfung der Hydrolysebeständigkeit in einem rotierenden Behälter in Anlehnung an "Beverage Bottle Test" gemäß der ASTM D2619-95

[0043] Die Prüfparameter sind dieselben, wie unter I. bei der Prüfung der Alterungsbeständigkeit angegeben. Auch die Durchführung des Prüfverfahrens ist dieselbe, wie unter I. angegeben.

[0044] Die Prüfkriterien sind hier:

Zunahme Säurezahl des Öls
Verfärbungsgrad des Kupferstreifens
Viskositätsänderung des Öls
Verfärbungen des Öl

Ergebnisse bei der Bestimmung der Säurezahl

[0045] Untersuchte Schmierstoffe:

1. P160 der Puralube GmbH, Tröglitz, Deutschland
2. P160/FAME (90% P160; 10% FAME)
3. unraffiniertes Sonnenblumenkernöl "90 plus" der Dr. Frische GmbH
4. Motorenöl SAE10W40
5. P160 + 1 Gew.-% V219
6. P160/FAME +1 Gew.-% V219
7. Sonnenblumenkernöl "90 plus" der Dr. Frische GmbH +1 Gew.-% V219
8. P160 + 5 Gew.-% V219
9. P160/FAME + 5 Gew.-% V219
10. Sonnenblumenkernöl "90 plus" der Dr. Frische GmbH + 5 Gew.-% V219

Tabelle 1:

Produkt	Säurezahl Frischöl in mg KOH/g Öl	Säurezahl Altöl in mg KOH/g Öl	Änderung Säurezahl
1	0,10	0,18	+ 80 %
2	0,08	0,28	+ 250 %
3	0,83	0,87	+5 %
4	0,70	1,68	+ 140 %
5	0,07	0,08	+ 1 %
6	0,06	0,10	+ 17 %
7	0,35	0,36	+ 3 %
8	0,13	0,13	+0 %
9	0,15	0,15	+0 %
10	0,31	0,31	+0 %

Ergebnisse der Viskositätsmessungen

Schmierstoffe:

[0046]

1. P160 der Puralube GmbH, Tröglitz, Deutschland
2. P160/FAME (90% P160; 10% FAME)
3. Sonnenblumenkernöl "90 plus" der Dr. Frische GmbH
4. Motorenöl SAE10W40
5. P160 + 1 Gew.-% V219
6. P160/FAME +1 Gew.-% V219
7. Sonnenblumenkernöl "90 plus" der Dr. Frische GmbH +1 Gew.-% V219
8. P160 + 5 Gew.-% V219
9. P160/FAME + 5 Gew.-% V219
10. Sonnenblumenkernöl "90 plus" der Dr. Frische GmbH + 15Gew.-% V219

Tabelle 2:

Produkt	Kin. Viskosität [40°C] Frischöl in mm ² /s	Kin. Viskosität [40°C] Altöl in mm ² /s	Änderung Kin. Viskosität
1	29,61	29,61	± 0 %
2	21,68	23,78	+ 10 %
3	40,45	58,57	+ 45 %
4	91,74	Nicht messbar	----- ---
5	29,29	29,48	± 0 %
6	22,17	22,49	± 0 %
7	39,96	39,98	± 0 %
8	29,45	29,12	± 0 %
9	22,65	22,46	± 0 %
10	39,80	39,32	± 0 %

Versuchsreihe 1:

Stabilisierung von Motorenöl SAE 10W40 auf der Basis von klassischem Mineralöl

[0047]

	Additivsystem	Motorenöl
Versuch 1:	0 Gew.-%	100 Gew.-%
Versuch 2:	1 Gew.-%	99 Gew.-%
Versuch 3:	5Gew.-%	95 Gew.-%

Versuchsreihe 2:

Stabilisierung von Motorenöl SAE 10W40 auf der Basis von klassischem Mineralöl, versetzt mit 10% FAME (Fettsäuremethylester)

[0048]

	Additivsystem	Motorenöl/FAME
Versuch 4:	0 Gew.-%	100 Gew.-%
Versuch 5:	1 Gew.-%	99 Gew.-%
Versuch 6:	5Gew.-%	95 Gew.-%

Versuchsreihe 3:

Stabilisierung von pflanzlichem Motorenöl auf der Basis von Fettsäureglyceriden

[0049]

	Additivsystem	Pflanzliches Motorenöl
Versuch 7:	0 Gew.-%	100 Gew.-%
Versuch 8:	1 Gew.-%	99 Gew.-%
Versuch 9:	5Gew.-%	95 Gew.-%

Ergebnisse**Versuchsreihe 1**

5	[0050]			
		Säurezahl Frischöl in mg KOH/g Öl	Säurezahl Altöl in mg KOH/g Öl	Änderung d. Säurezahl in %
	Versuch 1	0,1	0,18	+ 80
	Versuch 2	0,07	0,08	+ 1
10	Versuch 3	0,06	0,07	+/- 0
		Kin. Viskos. [40°C] Frischöl in cstokes	Kin. Viskos. [40°C] Altöl in cstokes	Kin. Viskos. [40°C] in %
	Versuch 1	29,61	29,61	+/- 0
	Versuch 2	29,29	29,48	+/- 0
15	Versuch 3	29,45	29,12	+/- 0

Versuchsreihe 2

20	[0051]			
		Säurezahl Frischöl in mg KOH/g Öl	Säurezahl Altöl in mg KOH/g Öl	Änderung d. Säurezahl in %
	Versuch 3	0,08	0,28	+ 250
	Versuch 4	0,06	0,10	+ 17
25	Versuch 5	0,04	0,04	+/- 0
		Kin. Viskos. [40°C] Frischöl in cstokes	Kin. Viskos. [40°C] Altöl in cstokes	Kin. Viskos. [40°C] in %
	Versuch 3	21,68	23,78	+ 10
30	Versuch 4	22,17	22,49	+/- 0
	Versuch 5	22,65	22,46	+/- 0

Versuchsreihe 3

35	[0052]			
		Säurezahl Frischöl in mg KOH/g Öl	Säurezahl Altöl in mg KOH/g Öl	Änderung d. Säurezahl in %
	Versuch 6	0,83	1,22	+ 47
	Versuch 7	0,35	0,36	+ 3
40	Versuch 8	0,31	0,31	+/- 0
		Kin. Viskos. [40°C] Frischöl in cstokes	Kin. Viskos. [40°C] Altöl in cstokes	Kin. Viskos. [40°C] in %
	Versuch 6	40,45	58,57	+ 45
45	Versuch 7	39,96	39,98	+/- 0
	Versuch 8	39,80	39,32	+/- 0

Interpretation der Ergebnisse

50 **[0053]** Die Veränderung der Säurezahl steht für die hydrolytische Stabilität eines Tribosystems. Hohe Säurezahlen können zur Zersetzung des Öls durch Autokatalyse führen, deren Spaltprodukte wiederum zu Korrosion, verschlechterte Elastomerverträglichkeit etc. führen.

55 Ein Vergleich der Ergebnisse der Versuchsreihen 1 bis 3 zeigt folgendes:

[0054] Das Motorenöl SAE 10W40 auf der Basis von klassischem Mineralöl ist hydrolytisch am stabilsten, zeigt aber nach der Alterung infolge von Zersetzung einen Anstieg der Säurezahl um 80%. Durch Zugabe des Additivsystems wird

die Säurezahl vor und nach der Alterung sukzessiv reduziert.

[0055] Das mit FAME versetzte Motorenöl zeigt im nicht additivierten Zustand, besonders nach der Alterung, einen drastischen Säurezahlanstieg um 250 %. Durch Zugabe des Additivsystems erkennt man, dass die Säurezahl sowohl im Frischöl als auch im Altöl wirksam gesenkt wird und der Säurezahlanstieg bis zu 0 % reduziert werden kann.

[0056] Das unadditivierte pflanzliche Motorenöl zeigt naturgemäß eine relativ hohe Säurezahl, die auch nach der Alterung bis zu 45% ansteigt. Durch Zugabe des erfindungsgemässen Additivsystems wird die Säurezahl im Frischöl reduziert. Nach der Alterung beobachtet man eine geringe bzw. keine Veränderung der Säurezahl.

[0057] Die Veränderung der Viskosität steht für die thermische und oxidative Stabilität eines Tribosystems. Hohe Viskositätsänderungen führen zur erhöhten Drücken, schlechteren Schmiereigenschaften etc. Verantwortlich dafür sind Polymerisations- und Zersetzungsprozesse.

[0058] Aufgrund des gesättigten Charakters des Motorenöls auf der Basis von klassischem Mineralöl beobachtet man sowohl mit als auch ohne Zugabe des erfindungsgemässen Additivsystems keine Viskositätsänderung.

[0059] Das mit FAME versetzte bzw. verunreinigte Motorenöl zeigt im unadditivierten Zustand bereits eine Viskositätszunahme von 10%. Die Zugabe des Additivsystems bewirkt eine Stabilisierung und somit auch nach der Alterung keine Viskositätsveränderung.

[0060] Im pflanzlichen Motorenöl hingegen beobachtet man erwartungsgemäß eine starke Viskositätsveränderung von bis 45%. Die Zugabe des Additivsystems stabilisiert auch hier das Motorenöl signifikant. Es wird keine Viskositätsänderung beobachtet.

[0061] Daraus folgt, dass das erfindungsgemässe Additivsystem sowohl im reinen und mit FAME verunreinigten Motorenöl als auch im pflanzlichen Motorenöl eine deutliche Verbesserung der hydrolytischen, thermischen und oxidativen Stabilität bewirkt.

Patentansprüche

1. Verwendung von zumindest einem epoxidierten natürlichen Fettsäureester (Komponente a1), zumindest einem epoxidierten natürlichen Fettsäureglycerid (Komponente a2) und einem Carbodiimid (Komponente a3) als Komponente A, zusammen mit einem sterisch gehinderten Phenol als Komponente B und einem natürlichen, vorzugsweise pflanzlichen Öl mit einem Ölsäuregehalt von zumindest 85%, bevorzugt von zumindest 90% als weitere Komponente C zur Stabilisierung von Rohöl, von zumindest teilweise raffiniertem Öl oder von synthetischen Estern, wobei die Komponente A einen Epoxidgehalt von zumindest 1,5 Gew.% aufweist und die Komponenten A, B und C zusammen ein Additivsystem bilden, wobei Komponente A in einer Menge von 10 - 50 Gew.%, bevorzugt von 30 - 40 Gew.%, Komponente B in einer Menge von 10 - 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 - 40 Gew.-% und Komponente C in einer Menge von 10 - 40 Gew.%, bevorzugt von 10 - 30 Gew.-%, in dem Additivsystem enthalten ist.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Carbodiimid ein Bis[-2,6-diisopropylphenyl]-carbodiimid ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet durch** Sonnenblumenkernöl als Komponente C.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das natürliche Öl als Grundlage für den Fettsäureester gemäss (Komponente a1) und/oder das Fettsäureglycerid gemäss (Komponente a2) ausgewählt sind aus Rüböl, Leinöl, Sojabohnenöl, Sonnenblumenkernöl oder Fischöl sowie Mischungen davon.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponenten A und B zusammen in einer Menge von 5 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 15 Gew.%, besonders bevorzugt von 5 - 10 Gew.-% in der zu stabilisierenden Gesamtzusammensetzung enthalten sind.
6. Additivzusammensetzung, enthaltend einen epoxidierten natürlichen Fettsäureester (Komponente a1), zumindest ein epoxidiertes natürliches Fettsäureglycerid (Komponente a2) und ein Carbodiimid (Komponente a3) als Komponente A und ein sterisch gehindertes Phenol als Komponente B und zusätzlich ein natürliches, vorzugsweise ein pflanzliches Öl mit einem Ölsäuregehalt von zumindest 85%, besonders bevorzugt von zumindest 90% als Komponente C, wobei Komponente A in einer Menge von 10 - 50 Gew.-%, bevorzugt von 30 - 40 Gew.-%, Komponente B in einer Menge von 10 - 50 Gew.-%, bevorzugt von 30 - 40 Gew.-% und Komponente C in einer Menge von 10 - 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 - 30 Gew.%, in dem Additivsystem enthalten ist.
7. Additivzusammensetzung nach Anspruch 6, bei welcher das Carbodiimid ein Bis[-2,6-diisopropylphenyl]-carbodiimid ist.

8. Verwendung der Additivzusammensetzung nach Anspruch 6 oder 7 als Schmiermittel für Verbrennungsmotoren.
9. Rohöl, zumindest teilweise raffiniertes Öl oder synthetische Ester, welche die Additivzusammensetzung nach Anspruch 6 oder 7 enthalten.

Claims

1. Use of at least one epoxidized natural fatty acid ester (component a1), at least one epoxidized natural fatty acid glyceride (component a2) and a carbodiimide (component a3) as component A together with a sterically hindered phenol as component B and a natural preferably vegetable oil having an oleic acid content of at least 85% preferred of at least 90% as a further component C, for the stabilisation of crude oil, of at least partially refined oil or of synthetic esters, wherein component A has an epoxid content of at least 1,5 % by weight and components A, B and C together form an additive system, containing component A in an amount of 10 - 50 % by weight, preferred 30 - 40 % by weight, component B in an amount of 10 - 50 % by weight, particularly preferred 30 - 40 % by weight, and component C in an amount of 10 - 40 % by weight, preferred 10 - 30 % by weight.
2. The use of claim 1, wherein the carbodiimide is bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimide.
3. The use of claim 1 or 2, wherein the component C is sunflower seed oil.
4. The use of any of claims 1 - 3, wherein the natural oil as a basis for the fatty acid ester of (component a1) and/or the fatty acid glyceride of (component a2) are selected from the group consisting of rape seed oil, lin seed oil, soybean oil, sunflower seed oil or fish oil and mixtures thereof.
5. The use of any of claims 1 - 4, containing the component A together with component B in an amount of 5 - 20 % by weight, preferably 5 - 15 % by weight, particularly preferred 5 - 10 % by weight in the total stabilizing composition.
6. An additive composition containing an epoxidized natural fatty acid ester (component a1) at least one epoxidized natural fatty acid glyceride (component a2) and a carbodiimide (component a3) as component A, a sterically hindered phenol as component B and further a natural preferably vegetable oil having an oleic acid content of at least 85%, particularly preferred of at least 90% as component C, wherein the component A is contained in the additive system in an amount of 10 - 50 % by weight, preferred 30 - 40 % by weight, component B is contained in an amount of 10 - 50 % by weight, particularly preferred 30 - 40 % by weight, and component C is contained in an amount of 10 - 40 % by weight, preferred 10 - 30 % by weight.
7. The additive composition of claim 6, wherein the carbodiimide is bis(2,6-diisopropyl-phenyl)carbodiimide.
8. The use of the additive composition of claim 6 or 7 as a lubricant for combustion engines.
9. Crude oil, at least partially refined oil or synthetic esters, containing an additive composition of claims 6 or 7.

Revendications

1. Utilisation d'au moins d'un ester d'un acide gras naturel epoxidé (composant a1), d'au moins d'un glycéride d'un acide gras naturel epoxidé (composant a2) et d'un carbodiimide (composant a3) comme composant A, ensemble avec un phénol stériquement encombré comme composant B et avec une huile naturelle, de préférence végétale, ayant une teneur en acide oléique d'au moins 85%, de préférence d'au moins 90% comme un autre composant C, pour la stabilisation de pétrole brut, de l'huile d'au moins partiellement raffinée ou d'ester synthétique, ledit composant A ayant une teneur en époxyde d'au moins 1,5 % en poids, et les composants A, B et C forment ensemble un système additive, dans lequel le composant A est contenu en une quantité allant de 10 à 50 % en poids, de préférence de 30 à 40 % en poids, le composant B est contenu en une quantité allant de 10 à 50 % en poids, notamment de préférence de 30 à 40 % en poids, et le composant C en une quantité allant de 10 à 40 % en poids, de préférence de 10 à 30 % en poids.
2. Utilisation selon la revendication 1, selon laquelle le carbodiimide est bis(2,6-diisopropyl phenyl) carbodiimide.

EP 2 138 556 B1

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, selon laquelle le composant C est l'huile de tournesol.
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, selon laquelle l'huile naturelle servant de base à l'ester d'un acide gras selon (composant a1) et/ou le glycéride d'un acide gras selon (composant a2) sont choisis dans le groupe comprenant de l'huile de colza, de l'huile de lin, de l'huile de soja, de l'huile de tournesol ou de l'huile animale et les mélanges celles-ci.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, selon laquelle les composants A et B sont contenus ensemble dans la composition totale de stabilisation en une quantité allant de 5 à 20 % en poids, de préférence de 5 à 15 % en poids, notamment de préférence de 5 - 10 en poids.
6. Composition de l'additif comprenant un ester d'un acide gras naturel époxydé (composant a1) d'au moins un glycéride d'un acide gras naturel époxydé (composant a2) et d'un carbodiimide (composant a3) comme composant A et un phénol stériquement encombré comme composant B et une huile naturelle, de préférence végétale, ayant une teneur en acide oléique d'au moins 85%, de préférence d'au moins 90% comme un autre composant C, dans laquelle le composant A est contenu dans le système additif en une quantité allant de 10 à 50 % en poids, de préférence de 30 à 40 % en poids, le composant B est contenu en une quantité allant de 10 à 50 % en poids, de préférence de 30 à 40 % en poids, et le composant C en une quantité allant de 10 à 40 % en poids, de préférence de 10 à 30 % en poids.
7. Composition de l'additif selon la revendication 6, selon laquelle le carbodiimide est bis(2,6-diisopropyl phényl) carbodiimide.
8. Utilisation d'une composition de l'additif selon la revendication 6 ou 7 comme lubrifiant pour des moteurs à combustion.
9. Pétrole brut, l'huile d'au moins partiellement raffinée ou ester synthétique, comprenant une composition de l'additif selon la revendication 6 ou 7.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10349168 A [0006]
- EP 93310680 A [0009]
- DE 10349168 B [0031]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **PEREZ et al.** *Proceedings of ASME ICES2003-657*
[0012]